

?S PN=JP 11016418
S2 1 PN=JP 11016418
?T S2/5

2/5/1
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv. ..

012352901

WPI Acc No: 1999-159008/199914

XRAM Acc No: C99-046611

XRPX Acc No: N99-115611

Copper layer composition of glass ceramic wiring board - comprises oxides
of copper with glass frit having predefined softening temperature

Patent Assignee: KYOCERA CORP (KYOC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11016418	A	19990122	JP 97168640	A	19970625	199914 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97168640 A 19970625

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11016418	A		6	H01B-001/16	

Abstract (Basic): JP 11016418 A

NOVELTY - The glass frit of 0.5-35 wt% with softening point of
700-1000 deg. C is added to glass ceramic containing Cu-Cu₂O or Cu-CuO
mixture with copper and baked at 800-1000 deg. C. At the temperature of
700-1000 deg. C, the glass frit softens, simultaneously.

USE - For through-hole formation in glass ceramic wiring board used
for semiconductor device package e.g. IC, hybrid IC.

ADVANTAGE - Improves adhesive strength between bonding layer of
through-holes and wiring board due to the simultaneous softening and
baking process.

Dwg.0/0

Title Terms: COPPER; LAYER; COMPOSITION; GLASS; CERAMIC; WIRE; BOARD;
COMPRISE; COPPER; GLASS; FRIT; PREDEFINED; SOFTEN; TEMPERATURE

Derwent Class: L03; V04

International Patent Class (Main): H01B-001/16

International Patent Class (Additional): H05K-001/09

File Segment: CPI; EPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-16418

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 B 1/16

H 0 1 B 1/16

Z

H 0 5 K 1/09

H 0 5 K 1/09

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-168640

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月25日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 國分 正也

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 柳田 司

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 米倉 秀人

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板

(57) 【要約】

【課題】 同時焼成して得られたビアホール導体とガラスセラミック磁器との界面の接着強度が高く、安定した接着強度が得られ、焼成過程での収縮率が一致してガラスセラミック磁器表面のビアホール部に該ビアホール導体突出する等の異常がなく、かつ誘電率が低く、低抵抗の導体を有する各種回路基板や高周波用多層配線基板等に好適なガラスセラミック配線基板を得る。

【解決手段】 主成分としてCu又はCu₂O、あるいはCu-Cu₂O混合物又はCu-CuO混合物に、軟化点が700～1000℃のガラスフリットを総量で0.5～35.0重量%含有したビアホール用の銅メタライズ組成物を用いて800～1000℃の温度でガラスセラミック磁器と同時焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】800～1000℃の温度でガラスセラミック磁器と同時焼成可能なビアホール用の銅メタライズ組成物であって、主成分のCu又はCu₂O、あるいはCu-Cu₂O混合物又はCu-CuO混合物に対して、軟化点が700～1000℃のガラスフリットを総量で0.5～35.0重量%含有したことを特徴とする銅メタライズ組成物。

【請求項2】前記ガラスフリットを総量で15.0～25.0重量%含有したことを特徴とする請求項1記載の銅メタライズ組成物。

【請求項3】主成分のCu又はCu₂O、あるいはCu-Cu₂O混合物又はCu-CuO混合物に対して、軟化点が700～1000℃のガラスフリットを総量で0.5～35.0重量%含有した銅メタライズ組成物を、窒素雰囲気中、800～1000℃の温度でガラスセラミック磁器と同時焼成して形成したビアホール導体を有することを特徴とするガラスセラミック配線基板。

【請求項4】前記銅メタライズ組成物中のガラスフリットの含有量が総量で15.0～25.0重量%であることを特徴とする請求項3記載のガラスセラミック配線基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラスセラミック磁器と同時焼成が可能なビアホール用の銅メタライズ組成物、及び該銅メタライズ組成物を用いてガラスセラミック磁器と同時焼成し、ガラスセラミック磁器から成る絶縁基体に対して良好な収縮整合性による高い接着強度を有する低抵抗のビアホール導体を形成した各種回路基板や高周波用多層配線基板等に好適なガラスセラミック配線基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、ICやLSI等の半導体素子を収容する半導体素子収納用パッケージや、半導体素子の他に各種電子部品を搭載した混成集積回路装置等の各種配線基板用絶縁基体としては、電気絶縁性や化学的安定性等の特性に優れていることからアルミナ質セラミックスが多用されてきた。

【0003】しかし、近年、高周波化及び高密度化が進むICやLSI等の半導体素子を搭載する配線基板には、前記アルミナ質セラミックスから成る絶縁基体よりも更に低い誘電率と、より低い配線抵抗が要求されるようになり、かかる絶縁基体としてはガラスセラミックスが、また前記ガラスセラミックスと同時焼成できる焼成温度が低い低抵抗導体としては、例えば、銅(Cu)や金(Au)、銀(Ag)で配線層を形成することが注目されるようになっている。

【0004】前記ガラスセラミックスから成る絶縁基体は、高周波化及び高密度化が進む通信分野で使用する配

線基板用に、低抵抗導体と組み合わせたガラスセラミック配線基板として開発が進められており、とりわけ低抵抗導体としてCuによる配線化が鋭意開発されている。

【0005】係るガラスセラミック配線基板は、一般にはガラスセラミック原料粉末と有機バインダー、溶媒を用いて調製した泥漿をドクターブレード法等のシート成形方法で成形した後、得られたガラスセラミックグリーンシートにビアホール等を打ち抜き加工し、該ビアホールに銅メタライズ組成物を含む銅ペーストを充填した後、グリーンシート上に同様の銅ペーストを用いて所定の配線パターンを従来周知のスクリーン印刷法等の厚膜手法により印刷形成した複数枚を加圧積層し、次いで該積層体を加熱してバインダーを除去した後、焼成することにより作製されていた。

【0006】以上のような目的に適用される銅メタライズ組成物として、銅又は銅合金を主成分とした低温焼成型の導電性ペーストが提案されている(特開平1-112605号公報、特開昭63-301405号公報参照)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記提案の導電性ペーストはガラスセラミックグリーンシートに穿孔されたビアホールに充填した場合、ガラスセラミックスとの濡れ性に問題があるため、形成されたビアホール導体とガラスセラミック磁器との接着強度が弱いという課題があった。

【0008】その上、ガラスセラミックスと同時焼成する際、前記銅メタライズ組成物とガラスセラミック磁器との焼結開始温度が異なることにより焼成過程での収縮にズレを生じる結果、ビアホール導体がガラスセラミック磁器表面より不用意に突出してしまい、その結果、半導体素子のシリコンチップ接続部の凹凸による接続不良や、各種チップ部品の接続不良、あるいはワイヤーボンディングの接続不良が発生するという課題もあった。

【0009】

【発明の目的】本発明は前記課題を解消せんとして成されたもので、その目的は、先ずビアホールに充填された銅メタライズ組成物とガラスセラミック磁器とを同時焼成することができ、同時焼成して得られたビアホール導体とガラスセラミック磁器との界面の接着強度が高く、安定した接着強度が得られ、しかも焼成過程での収縮率が一致してガラスセラミック磁器表面のビアホール部に該ビアホール導体が突出する等の異常形態がなく、かつ誘電率が低く、低抵抗の導体を有する各種回路基板や高周波用多層配線基板等に好適なガラスセラミック配線基板を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意研究の結果、Cu又はCu₂O、あるいはCu-Cu₂O混合物又はCu-CuO混合物を主成分とするビアホール

用の銅メタライズ組成物中に含有させるガラスフリットの軟化点が700～1000℃で、絶縁基体のガラスセラミック磁器との熱膨張差が1ppm/℃以内に制御することにより、ビアホールに充填した銅メタライズ組成物とガラスセラミック磁器との接着強度を高く維持しながら、ビアホール導体のガラスセラミック磁器表面よりの突出等の異常形態も低減できることを知見した。

【0011】即ち、本発明の銅メタライズ組成物は、800～1000℃の温度でガラスセラミック磁器と同時に焼成可能なビアホール用の銅メタライズ組成物であり、該組成物は、主成分としてCu又はCu₂O、あるいはCu-Cu₂O混合物又はCu-CuO混合物に、軟化点が700～1000℃のガラスフリットを有機ビヒクルを含む総量に対して0.5～35.0重量%含有することを特徴とするものである。

【0012】とりわけ、前記ガラスフリットの含有量は、総量で15.0～25.0重量%であることがより望ましいものである。

【0013】また、本発明の銅メタライズ組成物を用いたガラスセラミック配線基板は、軟化点が700～1000℃のガラスフリットを、Cu又はCu₂O、あるいはCu-Cu₂O混合物又はCu-CuO混合物から成る主成分に対して、有機ビヒクルを含む総量に対して0.5～35.0重量%含有した銅メタライズ組成物を、窒素雰囲気中、800～1000℃の温度でガラスセラミック磁器と同時に焼成して形成したビアホール導体を有することを特徴とするものである。

【0014】とりわけ、前記銅メタライズ組成物中のガラスフリットの含有量は、総量で15.0～25.0重量%であることがより望ましいものである。

【0015】

【作用】本発明によれば、ビアホール用の銅メタライズ組成物は、軟化点が700～1000℃のガラスフリットを含有することから、800～1000℃の温度で同時焼成できると共に、絶縁基体との熱膨張率の整合が得られることから、前記温度で同時焼成すると、該ガラスフリットがガラスセラミック磁器と反応し、銅メタライズ中のガラスと絶縁基体のガラスセラミック磁器とが相互拡散して接着強度が向上、即ち、ビアホール導体とガラスセラミック磁器との接着強度が向上すると共に、前記ガラスフリットの焼成収縮とガラスセラミック磁器へのガラスの相互拡散によりビアホールに充填された銅メタライズ組成物の収縮が促進され、その結果、ガラスセラミック磁器表面におけるビアホール導体の突出等の異常形態が極めて小さいガラスセラミック配線基板を得ることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板について詳述する。

【0017】本発明の銅メタライズ組成物は、Cu又はCu₂O、あるいはCu-Cu₂O混合物又はCu-CuO混合物を主成分とし、ガラスセラミック磁器と相互拡散するガラスフリットとして、その軟化点が700～1000℃で、前記主成分に対してその含有量が有機ビヒクルを含む総量に対して0.5～35.0重量%を占めるものである。

【0018】本発明において、銅メタライズ組成物中の主成分は、平均粒径が1～10μm（BET法による比表面積は0.1～0.5m²/g）、好ましくは平均粒径が3～6μm（BET法による比表面積は0.2～0.4m²/g）の球状粉末を用いるのが好ましい。

【0019】また、主成分のCu又はCu₂O、あるいはCu-Cu₂O混合物又はCu-CuO混合物は、いずれも焼結後はCuに還元されて導体となるものであるが、特にビアホール導体の突出を抑制し、かつその比抵抗を小さくするという点からは、Cu-Cu₂O混合物又はCu-CuO混合物がより望ましい。

【0020】次に、本発明におけるガラスフリットとしては、例えば鉛ホウケイ酸ガラスやホウケイ酸ガラス、亜鉛ホウケイ酸ガラス、リチウムケイ酸ガラス、シリカ（SiO₂）等が挙げられ、特にガラスセラミック磁器との成分適合という点からは、ホウケイ酸ガラスやシリカ（SiO₂）が望ましい。

【0021】また、前記ガラスフリットは球状粉末であり、平均粒径が0.5～10μm、好ましくは2～7μmが最適である。

【0022】一方、前記ガラスフリットの軟化点が700℃未満のものでは、ガラスセラミック磁器と焼結の不整合が起こり、一方的にガラスセラミック中への拡散を生じて接着強度が発現せず、また、前記軟化点が1000℃を越えると前記同様、焼結の不整合により、銅メタライズ組成物の焼結不良が発生するため、本発明のガラスフリットの軟化点は700～1000℃に特定され、特に焼結温度の整合性の点では800～1000℃の軟化点を有するものが最も望ましい。

【0023】他方、かかるガラスフリットの含有量が、前記主成分に対して有機ビヒクルを含む総量に対して0.5重量%未満の場合には、ビアホール導体の突出を抑制する効果が極めて小さく、35.0重量%を越えるとビアホール部の比抵抗が10μΩ・cmを越えるため、その含有量は0.5～35.0重量%の範囲に特定される。

【0024】特に、前記ビアホール導体の突出とビアホール部の比抵抗を両立させるという点では、前記ガラスフリットの含有量は15.0～25.0重量%であることがより望ましい。

【0025】次に、本発明のガラスセラミック配線基板は、前記銅メタライズ組成物を窒素雰囲気中、800～1000℃の温度でガラスセラミック磁器と同時に焼成し

て形成したビアホール導体を有するものである。

【0026】即ち、前記ビアホール導体は、本発明の銅メタライズ組成物を使用して前記焼成条件で焼成することにより、ガラスセラミック配線基板と前記銅メタライズ組成物を同時焼成して得られる焼結物には、接着強度上、あるいはビアホール導体の突出に関わる不具合は発生しない。

【0027】次に、前記銅メタライズ組成物を用いて銅ペーストを調製する場合、該銅メタライズ組成物に添加される有機ビヒクル中のバインダーには、窒素雰囲気中での熱分解性が優れたアクリル系バインダーが、具体的には分子量が50万以下のアクリル樹脂を用いるのが望ましく、前記ビヒクルの溶剤にはジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等が好適であり、前記銅ペーストは無機成分100重量部に対してバインダーを1.0～10.0重量部と溶媒を添加混合して調製される。

【0028】また、本発明に適用されるガラスセラミック磁器組成物としては、ガラス成分とセラミックフィラー成分とから成るものを用い、ガラス成分としては特に限定されるものではないが、Cuとの熱膨張差を小さくすることができリチウム系結晶化ガラスが望ましく、ビアホール導体との接着強度が向上することが可能となる。

【0029】尚、前記ガラスセラミック磁器中のガラス成分がリチウム珪酸系ガラス、特に結晶性ガラスである場合、銅メタライズ組成物中には金属酸化物としてAl₂O₃やNi等の金属を添加することにより、あるいはそれらを組み合わせて添加することにより、前記ガラス成分の粘性を効果的に低下させ、かつガラス成分をCu粒子間に浸透させることもできる。

【0030】一方、前記セラミックフィラー成分としては、Al₂O₃、SiO₂、MgO、CaO、フォルステライト等を用いることができる。

【0031】次に、ガラスセラミック配線基板の絶縁媒体は、例えばリチウム珪酸系ガラスとセラミックフィラーから成る原料粉末に窒素雰囲気下で熱分解性に優れた分子量が50万以下の有機バインダーと可塑剤、溶媒等を適宜添加して調製した泥漿を周知のシート成形法で成形する。

【0032】かくして得られたグリーンシート表面の所定位置に前述のような銅メタライズ組成物を含有したペーストを用いてビアホールに充填すると共に、同様のペーストを用いて導体パターンを形成した後、それらを位置合わせして複数枚加圧積層する。

【0033】その後、前記積層体を加熱処理して脱バインダーし、引き続いて窒素雰囲気中、800～1000℃、より望ましくは850～950℃の温度でガラスセラミック磁器と銅メタライズ組成物を同時焼成することにより、本発明の銅メタライズ組成物から成るビアホール導体を有するガラスセラミック配線基板を得ることが

できる。

【0034】

【実施例】本発明の銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板について、一実施例に基づき以下のように評価した。

【0035】先ず、平均粒径が5μmの銅メタライズ組成物の主成分に対して、軟化点異なる種々のガラスフリットを有機ビヒクルを含む総量に対して表1に示す割合で秤量し、それに分子量と添加量を適宜調整した有機バインダーと溶媒を添加して混練し、ペースト状のビアホール用及び導体パターン用の銅メタライズ用試料をそれぞれ作製した。

【0036】一方、800～1000℃の温度で焼結する組成となるように、リチウム珪酸系ガラスにフィラー成分としてセラミック粉末を添加した原料粉末に、アクリル系樹脂の有機バインダーと可塑剤、溶媒を加えて調製した泥漿を、ドクターブレード法により、絶縁基板を構成する厚さが0.2mmのグリーンシートを成形した。

【0037】かくして得られたグリーンシートをNCパンチング装置により、孔径が0.15mmのビアホールを穿孔した後、該ビアホールに前記ビアホール用の銅メタライズ用試料を印刷法により充填し、更にその上面に導体パターン用の銅メタライズ用試料を用いて所定パターンを印刷形成した。

【0038】次いで、銅メタライズ用試料をビアホールに充填し、所定パターンを形成した前記グリーンシートを複数枚積層した後、窒素雰囲気中で加熱して脱バインダー処理し、次いで表1に示す温度でビアホール導体および配線導体、絶縁基板を同時焼成して評価用のガラスセラミック配線基板を作製した。

【0039】前記評価用のガラスセラミック配線基板を用いて、該配線基板の両面を貫通するビアホール部を4端子法により抵抗を測定すると共に、該配線基板の厚さとビアホール径を測定して比抵抗を算出し、その平均値を求めた。

【0040】また、ビアホール部の突出高さは、表面粗さ計を用いて触針法により測定し、その平均値を求めると共に、該ビアホール部にシリコンチップを実装して該シリコンチップ直下のボイドの発生を調査したところ、突出高さが35μm未満のものがボイド発生率が10%以内であり、それを越えるものを不良と判定した。

【0041】次に、メッキ性はビアホール部に先ず、Niメッキを3μm厚で、対でAuメッキを1μm厚で被覆処理して、メッキの欠けの有無で評価した。

【0042】一方、シリコンチップとの接続信頼性について、前記シリコンチップ直下のボイドを超音波探傷法により計測してボイド発生率が5%以下を優、10%以下を良、10%を越えるものを不良と判定した。

【0043】以上の個別の評価に基づき、優、良、不良

と総合評価した。

【0044】

【表1】

試料 番号	銅メタライズ組成物 **				焼成	ビアホール部				総合 判定
	主成分		ガラスフリット*		温度 ℃	比抵抗 μΩ・cm	突出 高さ μm	メッキ 欠け 有無	シリコン チップ 接着 信頼性	
	種類	含有量 (wt%)	軟化点 (℃)	含有量 (wt%)						
* 1	Cu	90.0	900	0	900	3.0	60	無	不良	不良
2	"	89.5	"	0.5	"	4.2	34	"	不良	不良
3	"	80.8	"	10.0	"	5.7	26	"	"	"
4	"	70.0	"	20.0	"	6.5	12	"	優	優
* 5	"	"	"	"	700	16.5	63	"	不良	不良
6	"	55.0	"	35.0	900	7.2	7	"	優	優
* 7	"	40.0	"	50.0	"	11.7	3	有無	"	不良
8	"	70.0	720	20.0	"	6.7	12	無	"	優
9	"	"	950	"	"	5.8	14	"	"	"
* 10	"	"	"	"	1100	4.2	52	"	不良	不良
* 11	"	"	900	"	700	3.9	72	"	"	"
* 12	"	"	1100	"	1100	18.5	32	"	"	"
13	"	75.0	900	15.0	900	5.9	15	"	優	優
14	"	65.0	"	25.0	"	6.0	9	"	"	"
* 15	Cu-Cu ₂ O	90.0	"	0	"	3.1	48	"	不良	不良
16	"	89.5	"	0.5	"	3.9	27	"	不良	不良
17	"	80.0	"	10.0	"	4.6	18	"	"	"
18	"	70.0	"	20.0	"	5.1	11	"	優	優
19	"	55.0	"	35.0	"	7.0	4	"	優	優
* 20	"	40.0	"	50.0	"	10.9	-2	有無	"	不良
21	"	70.0	720	20.0	"	5.8	8	無	優	優
22	"	"	950	"	"	14.0	9	"	"	"
* 23	"	"	600	"	700	3.9	50	"	不良	不良
* 24	"	"	1100	"	1100	21.0	30	"	"	"
25	"	75.0	900	15.0	900	6.3	13	"	優	優
26	"	65.0	"	25.0	"	7.1	5	"	"	"
* 27	Cu-CuO	90.0	"	0	"	3.4	40	"	不良	不良
28	"	89.5	"	0.5	"	4.0	18	"	不良	不良
29	"	80.0	"	10.0	"	4.2	10	"	"	"
30	"	70.0	"	20.0	"	4.3	9	"	優	優
31	"	55.0	"	35.0	"	6.9	2	"	優	優
* 32	"	40.0	"	50.0	"	12.1	-5	有無	"	不良
33	"	70.0	720	20.0	"	5.9	6	無	優	優
34	"	"	950	"	"	6.5	9	"	優	優
* 35	"	"	900	"	700	4.1	47	"	不良	不良
* 36	"	"	1100	"	1100	19.4	21	"	"	"
37	"	75.0	900	15.0	900	4.9	10	"	優	優
38	"	65.0	"	25.0	"	5.8	4	"	"	"
39	Cu ₂ O	70.0	"	20.0	"	5.4	10	"	"	"

*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

** 有機ビヒクル10wt%を含めて100wt%とする。

【0045】表から明らかなように、本発明の請求範囲外のものはいずれもビアホール部の比抵抗が大きかったり、突出高さが35μm以上と突出していたり、メッキの欠けがあったり、シリコンチップとの接続信頼性に欠けるものであったりして、全てを満足するものではないのに対して、本発明ではビアホール部に要求される前記項目を全て満足するものであることが分かる。

【0046】尚、本発明は前記詳述した実施例に何ら限定されるものではない。

【0047】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明の銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基

板は、Cu又はCu₂O、あるいはCu-Cu₂O混合物又はCu-CuO混合物を主成分とし、該主成分に軟化点が700～1000℃のガラスフリットを有機ビヒクルを含む総量に対して、0.5～35.0重量%含有したガラスセラミック磁器と同時焼成可能なビアホール用の銅メタライズ組成物を用いて作製したことから、該銅メタライズ組成物中のガラスフリットが絶縁基板であるガラスセラミック磁器と反応すると共に、ビアホール用の銅メタライズ組成物の収縮が促進され、ガラスセラミック磁器との接着強度が高く維持され、ビアホール導体のガラスセラミック磁器表面への突出も極めて微小となるガラスセラミック配線基板を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 古久保 洋二
鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株、
式会社総合研究所内

(72)発明者 田代 達也
鹿児島県国分市山下町 1 番 1 号 京セラ株
式会社鹿児島国分工場内